

P-TYPE INP SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE MATERIAL HAVING LOW DISLOCATION DENSITY

Publication number: JP2229796

Publication date: 1990-09-12

Inventor: YABUHARA YOSHIKI

Applicant: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Classification:

- **international:** C30B27/02; C30B29/40; H01L21/208; C30B27/02; H01L21/208; C30B27/00; C30B29/10; H01L21/02; C30B27/00; H01L21/02; (IPC1-7): C30B27/02; H01L21/208; C30B29/40

- **europen:**

Application number: JP19890049460Q 19890301

Priority number(s): JP19890049460A 19890301

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2229796

PURPOSE: To attain low dislocation density and high concn. of carriers by adding specified amts. of Zn and other impurity so as to regulate the concn. of p-type carriers to a prescribed value.

CONSTITUTION: When an InP single crystal is formed from an InP polycrystal, e.g., by the Czochralski method with a sealing liq., Zn having a shallow acceptor level and impurity hardening action is added by $1-7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and Mg, Be, Cd or Mn as other impurity forming a shallow acceptor level is also added so as to regulate the concn. of p-type carriers to $>= 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-229796

⑬ Int. Cl. 5 識別記号 行内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日
 C 30 B 29/40 // C 30 B 27/02 H 01 L 21/208 P 8518-4G 8618-4G 7630-5F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 p型低転位密度InP単結晶基板材料
 ⑯ 特願 平1-49460
 ⑰ 出願 平1(1989)3月1日
 ⑱ 発明者 萩原 良樹 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
 ⑲ 出願人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 ⑳ 代理人 弁理士 深見 久郎 外2名

明細書

1. 発明の名称

p型低転位密度InP単結晶基板材料

2. 特許請求の範囲

(1) 深いアクセプタ単位を有し不純物硬化作用を有する亜鉛を $1 \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加するとともに、深いアクセプタ単位を形成する他の不純物を少なくとも1種類以上添加して、p型キャリア濃度を $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上としたことを特徴とする、p型低転位密度InP単結晶基板材料。

(2) 前記他の不純物が、マグネシウム、ベリリウム、カドミウムおよびマンガンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のp型低転位密度InP単結晶基板材料。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、p型低転位密度リン化インジウム(InP)単結晶基板材料に関するものである。

【従来の技術】

InPは、種々の半導体デバイス用の基板として用いられているが、その中でもp型基板は、高出力レーザ用基板として使用されている。p型InP基板を用いるこの種のデバイスでは、n型基板を用いる基板に対しその基板抵抗が高くなるため、デバイス動作時において、そのジュール熱による発熱で特性の低下をきたすという問題があった。また、デバイス作製工程において、その電極の作製が難しくなるという問題もあった。このため、特にレーザ用の基板として、従来から、低転位でかつ基板抵抗の低い、すなわち高いキャリア濃度を有する単結晶基板が要望されている。

液体封止ショクラルスキー法(LEC法)で高キャリア濃度の単結晶を作製する場合は、原料メルト中に不純物元素を高濃度に添加する方法が採用されている。しかしながら、亜鉛添加InP単結晶の場合には、添加濃度を増加させていくと、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、その活性化率(実際に結晶中に含有される不純物量と、アクセプタとして電気的に活性化している不純物量との比)を

特開平2-229796 (2)

が減少し、 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で飽和してしまうという欠点があった。

このような問題を解決するため、特開昭62-70298号公報では、単結晶を引上げて結晶を切り離した後の冷却速度を適正化することにより高キャリア濃度の単結晶を作製する方法が開示されている。しかしながら、この方法では、当該公報にも開示されているように、600℃以上の温度で加熱（アニール）して冷却した際、キャリア濃度が半減するという問題があった。このため、液相エピタキシャル法（LPE法）や、気相エピタキシャル法（VPE法）等のデバイス工程では、成長温度が高いことから、キャリア濃度の低減を防止することができなかった。

また、特開昭60-260500号公報では、電気的特性を決定する不純物と、低転位にするための不純物硬化作用を持つ中性不純物とを、2種以上添加することにより、p型高キャリア濃度低転位基板を製造する方法が開示されている。しかしながら、この場合、結晶中の不純物濃度がより

高濃度となるために、結晶成長が困難になるという問題があった。また、結晶の頭部ではGaが、尾部ではAlが高濃度に含有されているため、頭部と尾部との格子定数の差が大きくなり、LPE法やVPE法等のデバイス作製の工程においては、格子不整の問題を生じた。

この発明の目的は、かかる従来の問題点を解消し、低転位でかつ高いキャリア濃度を有するInP単結晶基板材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

この発明のp型低転位密度InP単結晶基板材料では、浅いアクセプタ単位を有し不純物硬化作用を有する亜鉛を $1 \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加するとともに、浅いアクセプタ単位を形成する他の不純物を少なくとも1種類以上添加して、p型キャリア濃度を $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上としたことを特徴としている。

また、この発明において、他の不純物は、好ましくはマグネシウム、ベリリウム、カドミウムおよびマンガンからなる群より選ばれる。

【作用】

第3図は、亜鉛をドープしたInP単結晶のキャリア濃度とエッチピット密度との関係を示す図である。第3図に示されるように、亜鉛を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上InP単結晶中にドープすることにより、エッチピット密度が $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ 以下の低転位密度の単結晶を得ることができる。

第4図は、亜鉛をドープしたInP単結晶の、化学分析により求めた含有亜鉛濃度と、Van der Pauw 4端子法により求めたキャリア濃度との関係を示す図である。第4図に示されるように、含有亜鉛濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上になると、InP単結晶中のキャリア濃度は直線的に増加せず、飽和状態に近づき、亜鉛のInP単結晶中の活性化率は徐々に減少する。このため、含有亜鉛濃度を増加させても、 $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のp型キャリア濃度を有した単結晶を得ることができない。

この発明では、亜鉛を $1 \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

添加することにより、低転位化を図り、亜鉛以外の他の不純物を少なくとも1種類以上添加することにより、p型キャリア濃度を $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上としている。すなわち、この発明では、低転位化のために亜鉛を含有させ、p型キャリア濃度を増加させるために他のアクセプタ不純物を添加している。

この発明では、亜鉛含有量が $1 \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であるため、従来のようなアニールによる亜鉛のキャリア濃度低下は生じず、アニールしても高キャリア濃度を維持することができる。

また、この発明では、キャリア濃度を決定するための最少限の不純物を添加しているので、従来のような格子不整等の問題を生じることはない。

【実施例】

実施例1

亜鉛およびマンガンを同時に添加した状態で、液体封止ショクランスキー法により、InP単結晶を成長した。出発原料としては、高圧水平ブリッジマン（HB）法で作製したInP多結晶を用

特開平2-229796 (3)

いた。多結晶1kgを王水エッティングにより前処理し、第1のアクセプタ型不純物としての亜鉛と、第2のアクセプタ型不純物としてのマンガンとを、4インチの石英るつば中に収納した。亜鉛の添加量は結晶フロント部で $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度となるように、またマンガンの添加量は結晶フロント部で $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように設計した。液体封止剤としては液化ポロンを用いた。高圧容器内に収納し、昇温して融解させ、InP単結晶を用いて単結晶を引上げた。

結晶回転数は7rpm、るつば回転数は20rpmとし、それぞれ反対方向に回転させた。引上げ速度は7mm/kuとし、自動直線制御装置を用いて、直角が $55 \pm 5 \text{ mm}$ となるように結晶成長させた。

得られた結晶は全長において単結晶であり、直脚部の長さは40mmであった。この得られた結晶について、金・亜鉛電極を用い、Van der Pauw 4端子法によりp型キャリア濃度を測定した。

面方位 $(100)2^\circ off <110>$ の鏡面加工したウェハに、VPE法により、3μmの厚みのInPエピタキシャル層を成長させたところ、エピタキシャル層において格子不整による欠陥は認められなかった。

実施例2

第2のアクセプタ型不純物としてマグネシウムを用い、添加量を結晶フロント部で $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように亜鉛と同時に添加する以外は、実施例1と同じ方法でInP単結晶を成長させた。

得られたInP結晶について全長にわたりキャリア濃度およびエッチャビット密度を測定し、第1図および第2図にそれぞれ併せて示した。第1図および第2図に示されるように、この実施例におけるInP単結晶のキャリア濃度は全長にわたり $9.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、エッチャビット密度は全長にわたり 1000 cm^{-2} 以下であった。

実施例1と同様に、アニールを行なったが、キ

アニア濃度は、リン酸：臭化水素=2:1のヒューバエッチャントでエッティングすることにより、エッチャビット密度を作製し、これを顕微鏡にて測定した。

第1図は、InP単結晶の成長軸方向のキャリア濃度分布を示しており、横軸の固化率は、固化した重量/メルトの重量である。

第1図に示されるように、亜鉛およびマンガンを同時に添加した実施例1のInP単結晶は、全長にわたり、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であった。

第2図は、InP単結晶の成長軸方向のエッチャビット密度分布を示す図である。第2図に示されるように、この実施例のInP単結晶のエッチャビット密度は、全長にわたり 1000 cm^{-2} 以下であった。

また、この得られた結晶を、窒素ガス中で600°C、5時間アニールしたところ、キャリア濃度の低下は認められなかった。

次に、この結晶の頭部および尾部より加工した、

キャリア濃度の低下は認められなかった。また、実施例1と同様にVPE成長によりInPエピタキシャル層を成長させたが、実施例1と同様格子不整による欠陥は認められなかった。

比較例1

アクセプタ型不純物として、亜鉛のみを添加する以外は、実施例1と同様にしてInP単結晶を成長させた。亜鉛の添加量は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 濃度となるように設計した。

得られたInP単結晶について、全長にわたりキャリア濃度とエッチャビット密度とを測定し、それぞれ第1図および第2図に併せて示した。第1図に示されるように、この比較例のInP単結晶のキャリア濃度は、結晶フロント部で $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、テイル部で $6.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、エッチャビット密度は、全長にわたり 1000 cm^{-2} 以下で低転位密度であった。

比較例2

アクセプタ型不純物として亜鉛のみを添加し、

特開平2-229796 (4)

亜鉛の添加量を、結晶フロント部で $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ となるように設計する以外は、実施例 1 と同様にして InP 単結晶を成長させた。

得られた単結晶について、実施例 1 と同様に、全長にわたりキャリア濃度およびエッチピット密度を測定し、それぞれを第 1 図および第 2 図に併せ示した。第 1 図に示されるように、この比較例の InP 単結晶のキャリア濃度は、結晶フロント部で $6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であり、テイル部で $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。比較例 1 との比較から明らかなように、この比較例 2 では、活性化率が減少している。また、第 2 図に示されるように、エッチピット密度は、全長にわたり 1000 cm^{-2} 以下であった。

なお、単結晶の歩留りについては、実施例 1 および実施例 2 は結晶テイル部で結晶内不純物濃度の増加によるボリ化を生じ、比較例 1 および 2 の約 9 割であった。

以上の実施例 1 および 2 と、比較例 1 および 2 との比較から明らかなように、この発明に従う実

施例においては、亜鉛以外の第 2 のアクセプタ型不純物を添加することにより、低転位で、かつ高いキャリア濃度を有する単結晶とすることができます。

【発明の効果】

以上説明したように、この発明の p 型低転位密度 InP 単結晶基板材料では、亜鉛を $1 \sim 7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 添加するとともに、他のアクセプタ型不純物を少なくとも 1 種類以上 p 型キャリア濃度が $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上となるように添加することにより、低転位で、かつ高いキャリア濃度を有する、p 型 InP 単結晶としている。

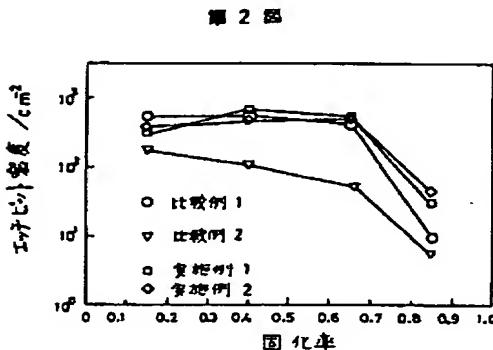
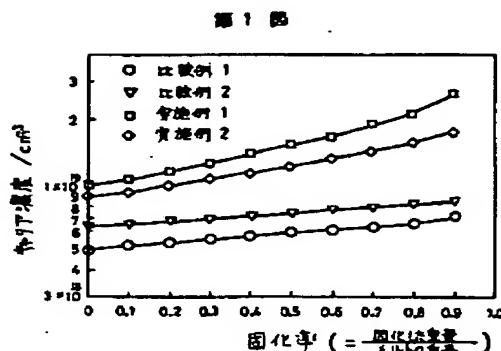
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の実施例の InP 単結晶の成長軸方向のキャリア濃度分布を示す図である。第 2 図は、この発明の実施例の InP 単結晶の成長軸方向のエッチピット密度分布を示す図である。第 3 図は、亜鉛をドープした InP 単結晶のキャリア濃度とエッチピット密度との関係を示す図である。第 4 図は、亜鉛をドープした InP 単結晶

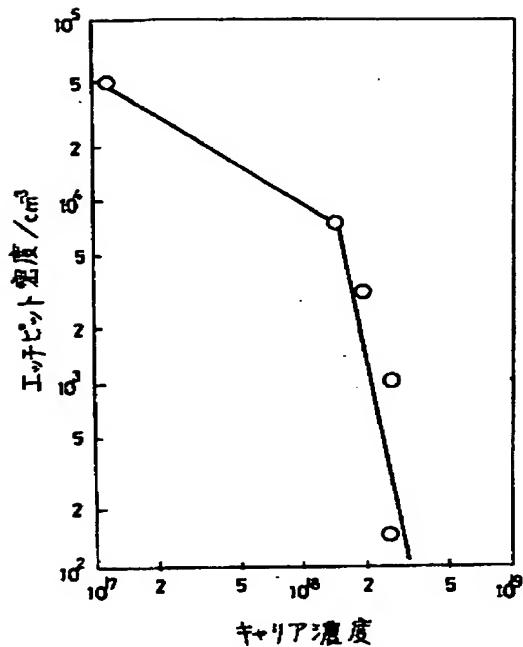
の化学分析により求めた含有亜鉛濃度と、Van der Pauw 4 端子法により求めたキャリア濃度との関係を示す図である。

特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 深見久郎
(ほか 2 名)



第3図



第4図

